



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 7月 5日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-204217

出 願 人
Applicant(s):

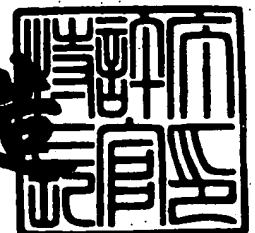
株式会社日本自動車部品総合研究所
株式会社デンソー

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 8月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】	特許願
【整理番号】	TIA1896
【提出日】	平成13年 7月 5日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01C 7/02
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
【氏名】	緒方 逸平
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内
【氏名】	牧野 太輔
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】	葛岡 馨
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】	倉野 敦
【特許出願人】	
【識別番号】	000004695
【氏名又は名称】	株式会社日本自動車部品総合研究所
【代表者】	小林 久徳
【特許出願人】	
【識別番号】	000004260
【氏名又は名称】	株式会社デンソー
【代表者】	岡部 弘
【代理人】	
【識別番号】	100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-242119

【出願日】 平成12年 8月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐還元性サーミスタ素子とその製造方法および温度センサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子であって、上記金属酸化物を含有するサーミスタ原料を成形、焼成してなり、上記サーミスタ原料の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さく、かつ、上記金属酸化物の焼結体の平均焼結粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする耐還元性サーミスタ素子。

【請求項 2】 上記金属酸化物の焼結体が、 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ で表わす複合酸化物と AO_x で表わす金属酸化物との混合焼結体 $(\text{M1 M2})\text{O}_3 \cdot \text{AO}_x$ であり、上記複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ において、M1 が元素周期律表第 2 A 族および L a を除く第 3 A 族の元素から選択される少なくとも 1 種ないしそれ以上の元素であり、M2 が元素周期律表第 3 B 族、第 4 A 族、第 5 A 族、第 6 A 族、第 7 A 族および第 8 族の元素から選択される少なくとも 1 種ないしそれ以上の元素であるとともに、上記金属酸化物 AO_x が、 1400°C 以上の融点を有し、サーミスタ素子形状における AO_x 単体の抵抗値 (1000°C) が 1000Ω 以上の金属酸化物である請求項 1 記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項 3】 上記混合焼結体における上記複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ のモル分率を a 、上記金属酸化物 AO_x のモル分率を b とした時に、 a および b が、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係を満足する請求項 2 記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項 4】 上記複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ における M1 が、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb および Sc から選択される 1 種ないしそれ以上の元素であり、M2 が、Al、Ga、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt から選択される 1 種ないしそれ以上の元素である請求項 2 または 3 のいずれか記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項 5】 上記金属酸化物 AO_x における A が、B、Mg、Al、Si

、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HfおよびTaから選択される1種ないしそれ以上の元素である請求項2ないし4のいずれか記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項6】 上記金属酸化物 AO_x が、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 $2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $MgSiO_3$ 、 $MgCr_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaSiO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、および $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物である請求項5記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項7】 上記複合酸化物 $(M1M2)O_3$ におけるM1がY、M2がCrおよびMnであるとともに、上記金属酸化物 AO_x におけるAがYであり、上記混合焼結体 $(M1M2)O_3 \cdot AO_x$ が $Y(CrMn)O_3 \cdot Y_2O_3$ で表される請求項6記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項8】 焼結助剤として CaO 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 および $CaSiO_3$ のうち少なくとも一種を含有する請求項1ないし請求項7のいずれか記載の耐還元性サーミスタ素子。

【請求項9】 複数の金属元素を含有する金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

出発原料として、上記複数の金属元素の化合物の粉末を用い、これら粉末を混合・粉碎して、平均粒径が $1.0\mu m$ より小さい混合物を得る混合工程と、

上記混合物を熱処理した後、粉碎して、平均粒径が $1.0\mu m$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする耐還元性サーミスタ素子の製造方法。

【請求項 1 0】 複数の金属元素を含有する金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

出発原料として、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下である上記複数の金属元素の化合物の超微粒子またはゾル粒子を用い、この超微粒子またはゾル粒子を混合・粉碎して、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さい混合物を得る混合工程と、

上記混合物を熱処理した後、粉碎して、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする耐還元性サーミスタ素子の製造方法。

【請求項 1 1】 金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

上記金属酸化物の前駆体化合物を含有する前駆体溶液を調製する前駆体溶液調製工程と、

上記前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする耐還元性サーミスタ素子の製造方法。

【請求項 1 2】 金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

上記金属酸化物の前駆体化合物を含有する前駆体溶液を調製する前駆体溶液調製工程と、

上記前駆体溶液中に、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の上記金属を含む超微粒子またはゾル粒子を添加、混合して、超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体混合溶液を調製する混合工程と、

この超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体混合溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3 \mu\text{m}$

m以上20 μ m以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする耐還元性サーミスタ素子の製造方法。

【請求項13】 複数の金属酸化物の混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot A O_x$ からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

上記 $(M1\ M2)\ O_3$ の前駆体化合物を含有する第1の前駆体溶液を調製する第1の前駆体溶液調製工程と、

上記 $A O_x$ の前駆体化合物を含有する第2の前駆体溶液を調製する第2の前駆体溶液調製工程と、

上記第1の前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が1.0 μ mより小さい第1のサーミスタ原料を得る第1の熱処理工程と、

上記第2の前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が1.0 μ mより小さい第2のサーミスタ原料を得る第2の熱処理工程と、

上記第1、第2のサーミスタ原料を混合し、所定形状に成形、焼成して、平均焼結粒子径が3 μ m以上20 μ m以下の混合焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする耐還元性サーミスタ素子の製造方法。

【請求項14】 請求項1ないし請求項8のいずれか記載の耐還元性サーミスタ素子からなる温度センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、広い温度範囲にわたって精度よい検知が可能であり、還元雰囲気においても安定した特性を有する、耐還元性サーミスタ素子とその製造方法に関し、特に自動車排ガス用の温度センサに用いて好適である。

【0002】

【従来の技術】

温度センサ用のサーミスタ素子は、自動車排ガス温度、ガス給湯器等のガス火炎温度、加熱炉の温度といった、約400℃～1300℃程度の中温から高温領域の測定に用いられている。この種のサーミスタ素子の特性は、一般に、抵抗値と抵抗温度係数（抵抗値の温度依存性）によって示され、温度センサを構成する

温度検出回路の実用的な抵抗値に対応するためには、サーミスタ素子の抵抗値が所定の範囲（例えば、通常の使用温度範囲で $100\Omega\sim 100k\Omega$ の範囲）にあることが要求される。そして、サーミスタ素子に適した抵抗値特性を有するものとして、ペロブスカイト系複合酸化物材料等が主に用いられている。

【0003】

ペロブスカイト系材料を用いたサーミスタ素子としては、例えば、特開平6-325907号公報に記載のものがある。これは、広い温度範囲で使用可能なサーミスタ素子を実現するために、Y、Sr、Cr、Fe、Ti等の酸化物を所定の組成割合で混合し、焼成して完全固溶体としたサーミスタ素子であり、高温域で安定した特性を示すことが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来より、自動車排ガス用の温度センサでは、検知ガス中のゴミ、スス等の堆積防止等の目的から、検知部となる温度センサ先端のサーミスタ素子を金属ケースで被っている。ところが、排ガスが 900°C 程度の高温になると、金属ケースが高温の排ガス熱等により熱酸化し、金属ケース内が還元雰囲気となりやすい。このために、サーミスタ素子を構成する酸化物が還元作用を受けて、抵抗値が変化するという問題が生じている。

【0005】

そこで、通常は、温度センサを電気炉に入れ、 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で100時間程度の熱エージング処理を行って抵抗値の安定化を図っている。ところが、温度センサ使用中に、金属ケースに穴が開いたり、ケースが緩んだりする等によって、ケース内に排ガスが入り込み、サーミスタ素子が還元雰囲気に晒された場合には、上述の抵抗値変化が発生するおそれがある。また、最近のエンジン制御システムにおいては、温度センサが、高温排気ガスが発生するエンジンにより近い位置に搭載されるようになってきている。よって、温度センサがより高温（例えば $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ）の排気ガスの熱の影響を受けることになり、 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で100時間程度の熱エージング処理では、エンジンの運転モードによっては金属ケースが再酸化し、サーミスタ素子が再還元を受けて抵抗値が変化する

可能性がある。このように、熱エージング処理では問題が完全には解決されず、また、製作工程数が増加して、温度センサの高コスト化をまねく不具合がある。

【0006】

一方、特開平9-69417号公報には、金属ケースを、特殊な金属材料、例えば、Ni-Cr-Feを主成分とする合金を加工して形成することにより、ケース内部の雰囲気の変化を抑制して、サーミスタ素子の抵抗値変化を小さくすることが記載されている。しかしながら、金属ケースを、特殊金属材料で構成することは、材料コスト、加工コストが増加する問題がある。また、サーミスタ素子自身が還元雰囲気に晒された場合の抵抗変化の問題は、依然として残る。

【0007】

このように、温度センサの金属ケース内が還元雰囲気となるような条件下においても、安定した抵抗値特性を示すサーミスタ素子は、現状では得られていない。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、還元雰囲気に晒されても抵抗値が大きく変化することがなく、高精度で、優れた抵抗値安定性を有する耐還元性サーミスタ素子を安価に得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意検討し、サーミスタ素子を構成する酸化物焼結体の焼結粒子径が、還元雰囲気での焼結体からの酸素の移動と大きく係わっており、焼結粒子径を所定の大きさとするこゝで、酸素の移動が生じる粒界を減少して、酸素の移動が抑制されることを見出した。

本発明の請求項1の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、金属酸化物の焼結体からなる本発明のサーミスタ素子は、上記金属酸化物を含有するサーミスタ原料を成形、焼成してなる。こゝで、上記サーミスタ原料は平均粒径が1.0 μm より小さく、かつ、上記金属酸化物の焼結体の平均焼結粒子径が3 μm 以上20 μm 以下であることを特徴とする。

【0009】

従来のサーミスタ素子における還元雰囲気での抵抗値変化は、サーミスタ素子を構成する酸化物焼結体の平均焼結粒子径が、例えば1 μm 程度と小さく、粒界

からの酸素の移動により組成が変化しやすいためと考えられる。そこで、本発明では、サーミスタ原料として微粒原料を用い、得られる酸化物焼結体の焼結粒子径を増加させることで、酸素の移動が生じる粒界を減少させる。具体的には、平均焼結粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の範囲とすると、還元雰囲気中に晒された場合でも、酸素の移動を抑制することができ、サーミスタ素子の還元を抑制できる。平均焼結粒子径を増加させるには、微粒原料を用いて粒成長が生じやすくすることが必要であり、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さい微粒原料を用いて、焼成条件を制御すると、平均焼結粒子径を上記範囲とすることが可能である。また、微粒原料を用いることで、酸化物焼結体の組成のばらつきを小さくし、抵抗値のばらつきを小さくしてセンサ精度を高めることができる。

【0010】

このように、本発明のサーミスタ素子は、耐還元性を有し、還元雰囲気中に晒されても抵抗値が大きく変化することがないので、長期に渡って精度よい温度検出が可能で、信頼性の高い温度センサを実現できる。また、金属ケース材料を高価な特殊金属材料とする必要がなく、熱エージング処理も不要であるので、コスト低減が可能である。

【0011】

請求項2の発明は、サーミスタ素子の組成に関するもので、上記金属酸化物の焼結体を、 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ で表わす複合酸化物と AO_x で表わす金属酸化物との混合焼結体 $(\text{M1 M2})\text{O}_3 \cdot \text{AO}_x$ とする。上記複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ におけるM1は、元素周期律表第2A族およびLaを除く第3A族の元素から選択される少なくとも1種ないしそれ以上の元素であり、M2は元素周期律表第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族および第8族の元素から選択される少なくとも1種ないしそれ以上の元素である。また、上記金属酸化物 AO_x が、 1400°C 以上の融点を有し、サーミスタ素子形状における AO_x 単体の抵抗値 (1000°C) が 1000Ω 以上の金属酸化物である。

【0012】

広い温度領域で使用される温度センサには、室温～ 1000°C の温度範囲において比較的低い抵抗値特性を有するペロブスカイド構造の複合酸化物 (M1 M2

) O_3 と、高抵抗値で高融点の金属酸化物 AO_x との混合焼結体を用いるのがよい。金属酸化物 AO_x は、高抵抗値であるので、混合焼結体の高温域での抵抗値を高くすることができ、また融点が高く耐熱性に優れるので、サーミスタ素子の高温安定性を高めることができる。これにより、室温～1000℃の温度範囲における抵抗値が100Ω～100kΩの範囲にあり、しかも、熱履歴等による抵抗値の変化が小さい、安定性に優れるワイドレンジ型サーミスタ素子を得ることができる。

【0013】

請求項3の発明は、上記混合焼結体における複合酸化物 $(M1\ M2)\ O_3$ と金属酸化物 AO_x の混合比に関し、上記複合酸化物 $(M1\ M2)\ O_3$ のモル分率を a 、上記金属酸化物 AO_x のモル分率を b とした時に、 a および b が、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係を満足するように設定する。これらモル分率 a 、 b が、上記関係にあれば、上述した効果（所定範囲の抵抗値と抵抗値安定性）をより確実に達成することができる。

【0014】

また、このように、広い範囲でモル分率を変えることができるので、 $(M1\ M2)\ O_3$ と AO_x を適宜混合、焼成することにより、抵抗値、抵抗温度係数を広い範囲で種々制御できる。

【0015】

請求項4の発明は、上記複合酸化物 $(M1\ M2)\ O_3$ における各金属元素の好適例に関し、 $M1$ は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Y 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Yb および Sc から選択される1種ないしそれ以上の元素であり、 $M2$ が、 Al 、 Ga 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Tc 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir および Pt から選択される1種ないしそれ以上の元素であることが、実用上、望ましい。

【0016】

請求項5の発明は、上記金属酸化物 AO_x の好適例であり、金属元素 A として具体的には、 B 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ca 、 Sc 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 N

i、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HfおよびTaから選択される1種ないしそれ以上の元素が用いられる。

【0017】

請求項6のように 具体的には、上記金属酸化物 AO_x として、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 $2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $MgSiO_3$ 、 $MgCr_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaSiO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、および $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は、いずれも高抵抗値かつ高耐熱性を示し、サーミスタ素子の性能向上に寄与する。

【0018】

請求項7の発明では、上記複合酸化物 $(M1 M2)O_3$ におけるM1にYを、M2にCrおよびMnを選択するとともに、上記金属酸化物 AO_x を Y_2O_3 とする。この時、上記混合焼結体 $(M1 M2)O_3 \cdot AO_x$ は $Y(CrMn)O_3 \cdot Y_2O_3$ で表される。この混合焼結体は、温度センサ等に好適に使用されて、広い温度範囲で高い性能を発揮できる。

【0019】

請求項8の発明では、上記混合焼結体 $(M1 M2)O_3 \cdot AO_x$ において、各粒子の焼結性等を向上させるために、焼結助剤を添加する。焼結助剤としては、 CaO 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 および $CaSiO_3$ のうちの少なくとも一種が用いられ、焼結密度の高いサーミスタ素子が得られる。

【0020】

請求項9の発明は、複数の金属元素を含有する金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する方法を提供するものであり、

出発原料として、上記金属元素の化合物の粉末を用い、これら粉末を混合・粉

砕して、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さい混合物を得る混合工程と、

上記混合物を熱処理した後、粉碎して、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする。

【0021】

サーミスタ素子を構成する酸化物焼結体の粒界からの酸素の移動を低減するために、その製造工程について検討を進めた結果、サーミスタ素子の原料を調製する工程において、金属酸化物の混合物からなるサーミスタ原料の平均粒径が重要であることが判明した。すなわち、原料を微粒化すると、粒成長が生じやすくなり、得られる焼結体の平均焼結粒子径を増加させることができる。そのため、まず、出発原料を混合・粉碎して $1.0\mu\text{m}$ より小さくし、この混合物を熱処理した後、再度、粉碎して、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る。これを、成形して、焼成条件を制御すると、平均焼結粒子径を $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲に増加させることができ、しかも組成のばらつきが小さい均質な焼結体を得られる。よって、還元雰囲気において抵抗値安定性を有し、温度精度のばらつきも少ない耐還元性サーミスタ素子とすることができる。

【0022】

請求項10の発明は、複数の金属元素を含有する金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する他の方法であって、

出発原料として、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下である上記金属元素の化合物の超微粒子またはゾル粒子を用い、これら超微粒子またはゾル粒子を混合・粉碎して、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さい混合物を得る混合工程と、

上記混合物を熱処理した後、粉碎して、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする。

【0023】

金属化合物の粉末原料の代わりに、出発原料として、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超

微粒子またはゾル粒子を用いることができ、サーミスタ原料の微粒化が容易にできる。

【0024】

請求項11の発明は、金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する他の方法であって、

上記金属酸化物の前駆体化合物を含有する前駆体溶液を調製する前駆体溶液調製工程と、

上記前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする。

【0025】

上記金属酸化物の前駆体を含む溶液を用い、熱処理してサーミスタ原料を得ることもでき、溶液法を用いることで微粒化したサーミスタ原料が容易に得られる。

【0026】

請求項12の発明は、金属酸化物の焼結体からなるサーミスタ素子を製造する他の方法であって、

上記金属酸化物の前駆体化合物を含有する前駆体溶液を調製する前駆体溶液調製工程と、

上記前駆体溶液中に、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の上記金属を含む化合物の超微粒子またはゾル粒子を添加、混合して、超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体混合溶液を調製する混合工程と、

この超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体混合溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料を得る熱処理工程と、

上記サーミスタ原料を、所定形状に成形して、焼成し、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の焼結体を得る焼成工程とを有することを特徴とする。

【0027】

サーミスタ素子の原料として金属酸化物の前駆体化合物と、金属酸化物の超微

粒子またはゾル粒子の両方を用い、前駆体溶液に金属酸化物の超微粒子またはゾル粒子を分散させた分散溶液を調製し、熱処理してサーミスタ原料を得ることもできる。この方法によっても、微粒化したサーミスタ原料が容易に得られる。

【0028】

請求項13の発明は、複数の金属酸化物の混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot A O_x$ からなるサーミスタ素子を製造する方法であって、

上記 $(M1\ M2)\ O_3$ の前駆体化合物を含有する第1の前駆体溶液を調製する第1の前駆体溶液調製工程と、

上記 $A O_x$ の前駆体化合物を含有する第2の前駆体溶液を調製する第2の前駆体溶液調製工程と、

上記第1の前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0\ \mu m$ より小さい第1のサーミスタ原料を得る第1の熱処理工程と、

上記第2の前駆体溶液を熱処理することにより、平均粒径が $1.0\ \mu m$ より小さい第2のサーミスタ原料を得る第2の熱処理工程と、

上記第1、第2のサーミスタ原料を混合し、所定形状に成形、焼成して、平均焼結粒子径が $3\ \mu m$ 以上 $20\ \mu m$ 以下の混合焼結体を得る焼成工程とを有する。

【0029】

サーミスタ素子が複数の金属酸化物の焼結体からなる場合には、これら金属酸化物の調製を別々に行って、複数の微粒化したサーミスタ原料を得、混合した後、成形、焼成してもよい。これにより、サーミスタ原料の微粒化、混合焼結体の組成比の調製が容易にでき、所望の特性のサーミスタ素子が容易に得られる。

【0030】

請求項14の発明は、上記請求項1ないし請求項8のいずれか記載の耐還元性サーミスタ素子からなる温度センサを提供するものである。上記各請求項の構成を有するサーミスタ素子は、広い温度範囲にわたって温度が検知でき、安定した抵抗値特性を有するので、高性能でしかも耐還元性に優れる温度センサを実現することができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の耐還元性サーミスタ素子は、複数の金属元素を含有する酸化物焼結体からなるサーミスタ素子であって、上記複数の金属元素の酸化物を含む粉体からなるサーミスタ原料を成形、焼成してなる。サーミスタ原料としては、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より小さい微粒原料、好ましくは平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒原料を用い、焼成温度と焼成時間を制御して、得られる金属酸化物焼結体の平均焼結粒子径を $3\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下とする。本発明の耐還元性サーミスタ素子は、還元雰囲気でサーミスタ素子である酸化物焼結体からの酸素の移動を低減するため、焼結粒子径を増加して、酸素の移動が生じる粒界を減少したものであり、酸素の移動を抑制することで、サーミスタ素子の抵抗値変化を大幅に低減することを可能にしている。

【0032】

サーミスタ原料の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であると、平均焼結粒子径を増加させて上記所望の範囲とすることが難しい。また、焼結体の組成がばらついて温度精度にばらつきが生じやすくなる。金属酸化物焼結体の平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ より小さいと、粒界が増加して酸素の移動が生じやすくなり、還元雰囲気におけるサーミスタ素子の還元を抑制することができない。平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であれば、サーミスタ素子の抵抗変化を低減する効果が得られるが、平均焼結粒子径が大きすぎると温度精度のばらつきが大きくなるので、 $20\mu\text{m}$ を上限とするのがよい。

【0033】

本発明の耐還元性サーミスタ素子を構成する酸化物焼結体は、好適には、 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ で表される複合酸化物と、 AO_x で表される金属酸化物とを混合して、焼成した混合焼結体 $(\text{M1 M2})\text{O}_3 \cdot \text{AO}_x$ からなる。ここで、複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ は、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物で、M1 は周期律表第2A族およびLaを除く第3A族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素を、M2 は周期律表第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族および第8族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素を示す。ここで、Laは吸湿性が高く、大気中の水分と反応して不安定な水酸化物を形成し、サーミスタ素子を破壊する等の問題があるため、M1として用いない。

【0034】

具体的には、M1 となる第2A族の元素は、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba から、第3A族の元素は、例えば、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Scから選択される。また、M2 となる第3B族の元素としては、例えば、Al、Gaが、第4A族の元素としては、例えば、Ti、Zr、Hfが、第5A族の元素としては、例えば、V、Nb、Taが、第6A族の元素としては、例えば、Cr、Mo、Wが、第7A族の元素としては、例えば、Mn、Tc、Reが、第8族の元素としては、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptが好適に使用される。

【0035】

M1 とM2 の組み合わせは、所望の抵抗値特性が得られるように、任意に組み合わせることができ、これらM1、M2 を適正に選択した複合酸化物 (M1 M2) O₃ は、低抵抗値および低抵抗温度係数 (例えば1000~4000 (K)) を示す。このような複合酸化物 (M1 M2) O₃ としては、例えば、Y (Cr, Mn) O₃ 等が好適に使用される。なお、M1 またはM2 として複数の元素を選択した場合、各元素のモル比は、所望の抵抗値特性に応じて、適宜設定することができる。

【0036】

ただし、複合酸化物 (M1 M2) O₃ を単独でサーミスタ材料として用いた場合、抵抗値の安定性が不十分であり、また、高温域の抵抗値が低くなる傾向にあるため、本発明では、サーミスタ素子の抵抗値を安定化し、かつ所望の範囲とする材料として、金属酸化物A O_x を混合使用する。従って、金属酸化物A O_x に必要な特性としては、①高温域において高い抵抗値を有すること、かつ②耐熱性に優れ、高温において安定であること、が挙げられる。具体的には、①については、センサとして使用される通常のサーミスタ素子の寸法形状で、A O_x 単体 (M1 M2) O₃ を含まない) の1000℃での抵抗値が1000Ω以上であること、②については、融点が1400℃以上であり、センサの常用最高温度である1000℃よりも十分高いこと、を満たしていればよい。

【0037】

上記①、②の特性を満足するために、金属酸化物 AO_x における金属元素Aには、B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Taから選択される1種ないしそれ以上の元素が好適に用いられる。具体的には、金属酸化物 AO_x として、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 $2MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $MgSiO_3$ 、 $MgCr_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaSiO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、および $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物を用いることができる。

【0038】

好適には、高抵抗値で耐熱性に優れる金属酸化物 AO_x として、例えば、 Y_2O_3 が挙げられる。複合酸化物 $(M1 M2)O_3$ におけるM1にYを、M2にCrおよびMnを選択すれば、混合焼結体 $(M1 M2)O_3 \cdot AO_x$ は $Y(CrMn)O_3 \cdot Y_2O_3$ で表され、この混合焼結体からなるサーミスタ素子は、温度センサ等に好適に使用されて、広い温度範囲で高い性能を発揮できる。

【0039】

混合焼結体 $(M1 M2)O_3 \cdot AO_x$ における、複合酸化物 $(M1 M2)O_3$ と、金属酸化物 AO_x のモル比について次に説明する。複合酸化物 $(M1 M2)O_3$ のモル分率をa、金属酸化物 AO_x のモル分率をbで示した時、本発明では、これらaとbが、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係を満足することが望ましく、この範囲で、aとbを適宜選択することにより、所望の低抵抗値と低抵抗温度係数を実現することができる。このように、広い範囲でa、bを変えることができるので、これら抵抗値特性を広い範囲で種々制御することができる。

【0040】

また、この混合焼結体は、焼結助剤として CaO 、 CaCO_3 、 SiO_2 、 CaSiO_3 のうちの少なくとも一種を含有することもできる。これら焼結助剤は、複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ と金属酸化物 AO_x の混合物の焼成温度において液相を形成し、焼結を促進する効果がある。これにより、得られる混合焼結体の焼結密度が向上し、サーミスタ素子の抵抗値を安定化するとともに、焼成温度の変動に対して抵抗値のばらつきが低減できる。これら焼結助剤の添加量は、その種類に応じて適宜調製される。

【0041】

図1、2に、上記混合焼結体よりなるサーミスタ素子1およびこれを用いた温度センサSの一例を示す。図1のように、サーミスタ素子1は、平行な2本のリード線11、12の各端部が素子部13に埋設された形状を有し、上記混合焼結体を、例えば外径1.60mmの円柱形に成形して素子部13となしている。このサーミスタ素子1を、図2に示す一般的な温度センサアッシーに組み込んで温度センサSとする。図2(A)に示すように、温度センサSは、筒状の耐熱性金属ケース2を有し、サーミスタ素子1は、その左半部内に配置されている。金属ケース2の右半部には、外部より延びる金属パイプ3の一端が位置している。金属パイプ3は、図2(B)に示すように、内部にリード線31、32を保持しており、これらリード線31、32は、金属パイプ3の内部を通して金属ケース2内に至り、サーミスタ素子1のリード線11、12にそれぞれ接続される(図2(A))。リード線11、12は、例えば、線径0.3mm、長さ5.0mmとし、材質はPt100(純白金)とする。なお、図2(B)に示すように、金属パイプ3の内部には、マグネシア粉体33が充填されており、金属パイプ3内のリード線31、32の絶縁を確保している。

【0042】

次に、上記サーミスタ素子1を製造する方法について、基本的な製造方法(1)と、その一部の工程を変更した製造方法(2)～(5)を示す。これらの製造方法は、出発原料の形態や、サーミスタ原料の調製方法を変更しているが、いずれの製造方法においても、出発原料を調合、混合する工程、熱処理する工程を経

て、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さい微粒原料を得、これをサーミスタ原料として、成形、焼成する工程を有しており、焼成工程における焼成温度と焼成時間を制御して平均焼結粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下としたサーミスタ素子を得ている。

【0043】

基本的な製造方法 (1) においては (図3 参照)、まず、混合焼結体 $(M1 M2) O_3 \cdot A O_x$ における $M1$ 、 $M2$ および A の原料となるこれら金属元素の酸化物等の粉末を準備し、これらを所望の組成となるように調合する (調合1工程)。次いで、この調合物に水等の分散剤を加えて媒体攪拌ミル等で混合・粉碎した後、熱風乾燥し、 $1.0 \mu\text{m}$ より小さい混合粉体を得る (混合工程)。この混合粉体を、熱処理して、粉碎し、 $1.0 \mu\text{m}$ より小さい $(M1 M2) O_3 \cdot A O_x$ 仮焼物粉体を得る (熱処理工程)。熱処理温度は、通常、 $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ 程度とする。また、また、 $M1$ 、 $M2$ および A の原料としては酸化物以外の化合物を用いることもできる。

【0044】

この仮焼物粉体 $(M1 M2) O_3 \cdot A O_x$ に対し、焼結助剤等を所定の割合で調合し (調合2工程)、水等の分散剤を加えて媒体攪拌ミル等で混合、粉碎して、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料の混合スラリーを得る (混合・粉碎工程)。このサーミスタ原料の混合スラリーを、スプレードライヤー等を用いて造粒、乾燥し (造粒・乾燥工程)、 Pt 等よりなるリード線を組み込んだ所定形状に金型成形した後 (成形工程)、焼成することにより、混合焼結体 $(M1 M2) O_3 \cdot A O_x$ からなる耐還元性サーミスタ素子が得られる (焼成工程)。焼成工程では、通常、焼成温度は $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 程度で、焼成時間は $1 \sim 10$ 時間程度とし、この焼成温度と焼成時間を制御することで、平均焼結粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

【0045】

成形工程では、予めリード線をインサートした金型を用いて成形を行っても、成形後に、リード線を付与するための穴を開け、リード線を装填して焼成してもよい。また、焼成後にリード線を接合形成することもできる。あるいは、サーミ

スタ素子の原料に、バインダー、樹脂材料等を混合添加して、押出成形に適当な粘度、硬さに調整し、押出成形して、リード線を付与するための穴が形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線が形成されたサーミスタ素子を得ることができる。

【0046】

製造方法(2)は、上記基本的な製造方法(1)の工程を一部変更したものである。この方法では(図4参照)、調合1工程における出発原料として、混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot A O_x$ におけるM1、M2およびAの原料となる平均粒径 $0.1\ \mu m$ 以下の金属化合物の超微粒子またはゾル粒子を用いる。このように、超微粒子またはゾル粒子を用いることで、サーミスタ原料の微粒化がより容易にできる。そして、混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot A O_x$ が所望の組成となるように、M1、M2およびAの酸化物等の超微粒子またはゾル粒子を調合し、混合、熱処理後に粉砕することによって、平均粒径が $1.0\ \mu m$ より小さいサーミスタ原料を得る。このサーミスタ原料を、同様に造粒・乾燥し、成形、焼成することで、平均焼結粒子径を同様に $3\ \mu m$ 以上 $20\ \mu m$ 以下としたサーミスタ素子を得られる。

【0047】

また、製造方法(3)のように(図5参照)、調合1工程における出発原料を、混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot A O_x$ におけるM1、M2およびAの原料となる金属化合物とし、これら金属化合物とクエン酸等の錯体形成剤の混合溶液を形成することもできる(溶解・混合工程)。金属化合物と錯体形成剤を溶液中で反応させると、上記混合焼結体の前駆体化合物となる複合錯体化合物が得られ、この複合錯体化合物を、さらにエチレングリコール等の重合剤を用いて、加熱、重合させて、複合錯体化合物の重合体を得る(加熱・重合工程)。

【0048】

この複合錯体化合物を熱処理することにより(熱処理工程)、平均粒径(1次粒子径)が $1.0\ \mu m$ より小さいサーミスタ原料が得られる。これを、さらに混合、粉砕し、同様に造粒・乾燥、成形、焼成することで、平均焼結粒子径が $3\ \mu m$ 以上 $20\ \mu m$ 以下のサーミスタ素子を得られる。

【0049】

さらに、製造方法（４）のように（図６参照）、金属元素M1、M2を含有する前駆体化合物の溶液に、Aを含有する金属化合物の超微粒子またはゾル粒子を添加することもある。この方法では、まず、金属元素M1、M2の化合物とクエン酸等の錯体形成剤、エチレングリコール等の重合剤を調合し（調合１工程）、これら金属化合物とクエン酸等の錯体形成剤の混合溶液を形成して（溶解・混合工程）、金属化合物と錯体形成剤を溶液中で反応させることにより、上記混合焼結体の前駆体化合物となる複合錯体化合物を得る。次いで、この複合錯体化合物を、加熱、重合させて、複合錯体化合物の重合体を含む前駆体溶液を得る。この前駆体溶液に、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の金属元素Aの化合物の超微粒子またはゾル粒子を所望の組成となるように添加し（調合２工程）、混合して、超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体溶液を調製する（混合工程）。

【0050】

この超微粒子またはゾル粒子が分散した前駆体溶液を熱処理することにより（熱処理工程）、平均粒径（１次粒子径）が $1.0\mu\text{m}$ より小さいサーミスタ原料が得られる。これを、混合、粉碎し（混合・粉碎工程）、同様にして造粒・乾燥、成形、焼成することで、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下のサーミスタ素子が得られる。

【0051】

さらに、製造方法（５）のように（図７参照）、複合酸化物 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ と、金属酸化物 AO_x を別々に調製することもある。この方法では、M1、M2の原料となる金属化合物と、Aの原料となる金属化合物を調合し（調合１、２工程）、それぞれをクエン酸等の錯体形成剤と混合した混合溶液を形成して（溶解・混合１、２工程）、反応させることにより、 $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ の前駆体化合物となる複合錯体化合物と、 AO_x の前駆体化合物となる錯体化合物を得る。次いで、これら錯体化合物をそれぞれ加熱、重合させ（加熱・重合１、２工程）、熱処理して（熱処理工程）、平均粒径（１次粒子径）が $1.0\mu\text{m}$ より小さい $(\text{M1 M2})\text{O}_3$ の原料粉と AO_x の原料粉が得られる。

【0052】

これら原料粉を所定の組成となるように調合してサーミスタ原料とし（調合3工程）、同様にして、混合・粉碎、造粒・乾燥、成形、焼成することで、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下のサーミスタ素子が得られる。

【0053】

このようにして得られる本発明のサーミスタ素子は、複合酸化物（M1 M2） O_3 と金属酸化物 AO_x が粒界を介して均一混合された混合焼結体となっている。混合焼結体は平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下と比較的大きく、酸素の移動が抑制されるため、サーミスタ素子は耐還元性を有し、金属ケース内が還元雰囲気となってもその影響を受けて抵抗値が変化することがない。このサーミスタ素子は、室温（例えば 27°C ）から 1000°C 程度の高温度域において、温度センサに必要な 100Ω から $100\text{k}\Omega$ の低抵抗値を示し、また、抵抗温度係数 β は、 2000 から 4000 （K）の範囲に調整可能である。

【0054】

この耐還元性サーミスタ素子を組み込んだ温度センサを、高温連続耐久試験（大気中 1100°C ）に供し、抵抗変化を測定した。ここで、高温連続耐久試験により耐還元性サーミスタ素子は金属ケース中で還元雰囲気の影響を受けるため、抵抗変化率 ΔR は耐還元性サーミスタ素子の抵抗安定性を図る指標となる。その結果、本発明の耐還元性サーミスタ素子は、金属ケース中での還元雰囲気に晒される場合であっても、最大抵抗変化率 ΔR は $2\sim 5\%$ 程度のレベルを安定して実現できることが確認された。

【0055】

また、本発明の耐還元性サーミスタ素子を用いた温度センサ 100 台の温度精度を評価した結果、高温連続耐久試験前の初期温度精度 $\pm 3\sim 8^\circ\text{C}$ レベルに対し、耐久試験後の温度精度 $\pm 4\sim 8^\circ\text{C}$ レベルと、耐久試験前後で温度精度が同等レベルであった。よって、本発明の耐還元性サーミスタ素子によれば、抵抗変化率 ΔR が小さく安定した特性を有し高精度な温度センサを実現することができ、高価な特殊金属材料のケースを用いることを不要とし、コスト低減が可能である。

【0056】

【実施例】

(実施例 1)

実施例 1 として、複合酸化物 $(M1 M2) O_3$ に $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ を、金属酸化物 AO_x に $Y_2 O_3$ を選定した混合焼結体： $a Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot b Y_2 O_3$ よりなるサーミスタ素子を製作した。 a 、 b は、それぞれ、 $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ 、 $Y_2 O_3$ のモル分率で、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように選択される。ここでは、 $a = 0.38$ 、 $b = 0.62$ とした。また、本実施例 1 では、出発原料として、混合焼結体を構成する各金属元素の酸化物である $Y_2 O_3$ 、 $Cr_2 O_3$ 、 $Mn_2 O_3$ の各粉末をそれぞれ用いた。本実施例 1 のサーミスタ素子の製造工程を図 3 に基づいて説明する。

【0057】

調合 1 工程では、いずれも純度 99.9% 以上の $Y_2 O_3$ 、 $Cr_2 O_3$ および $Mn_2 O_3$ の粉末を出発原料として用意し、熱処理（仮焼成）後の組成が $a Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot b Y_2 O_3$ ($a = 0.38$ 、 $b = 0.62$) となるように、これら粉末を秤量した。次いで、混合工程で、原料を均一混合するために媒体攪拌ミルを用いて、これら出発原料の粉末を混合した。媒体攪拌ミルとしてはパールミル装置（アシザワ（株）製 RV1V、有効容積：1.0 リットル 実容量：0.5 リットル）を使用し、粉碎媒体としてのジルコニア（ ZrO_2 ）製ボール（直径 0.5 mm）で攪拌槽体積の 82% を充填し、混合原料に対しては原料粒子同士の凝集を抑制するために分散剤を添加して、10 時間の混合・粉碎を行った。操作条件は、周速 12 m/sec、回転数 4000 rpm とした。

【0058】

得られた $Y_2 O_3$ 、 $Cr_2 O_3$ および $Mn_2 O_3$ の混合原料スラリーは、平均粒径が 0.2 μm であった。この混合原料スラリーを、スプレードライヤで乾燥室入口温度 200℃、出口温度 120℃ の条件で乾燥した。次いで、熱処理工程において、乾燥した混合原料を、99.7% アルミナ（ $Al_2 O_3$ ）製のルツボに入れ、高温炉で大気中 1100～1300℃ で 1～2 時間仮焼成し、塊状の $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot Y_2 O_3$ の仮焼成物を得た。この仮焼成物を、さらにライカイ機で粗粉碎した後、200 μm の篩いを通した。

【0059】

次に、調合 2 工程において、得られた仮焼成物に対して、焼結助剤として CaCO_3 を 4.5 重量%、 SiO_2 を 3 重量%の割合で添加し、続く混合・粉碎工程で混合・粉碎してサーミスタ原料とした。混合・粉碎には、上記混合工程と同様の媒体攪拌ミル（パールミル装置）を使用して、均一な混合と焼結時の焼結粒子径の均一化を図った。また、混合・粉碎工程では、分散剤、バインダー、離型剤を添加して同時に粉碎した。得られたサーミスタ原料スラリーの平均粒径は $0.2 \mu\text{m}$ であった。

【0060】

造粒・乾燥工程では、このようにして得たサーミスタ原料スラリーを、スプレードライヤーで造粒、乾燥し、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の造粒粉体を得た。この造粒粉体を用いて、上記図 1 に示したのと同様の形状のサーミスタ素子 1 を作製した。成形工程は、金型成形法で行い、リード線 11、12 は、外径 $\phi 0.3 \text{ mm}$ 、長さ 5 mm の純白金 ($\text{Pt} 100$) 製のものとし、これをインサートした外径 $\phi 1.89 \text{ mm}$ の金型を用いて、圧力約 1000 kgf/cm^2 で成形することにより、リード線が埋設された外径 $\phi 1.9 \text{ mm}$ の成形体を得た。

【0061】

得られたサーミスタ素子 1 の成形体は、焼成工程において、 Al_2O_3 製波型セッタに並べ、大気中、 1550°C で 4 時間焼成して、焼結粒子径を $8 \mu\text{m}$ とした焼結体を得た。このようにして、混合焼結体 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ からなる外径 1.6 mm のサーミスタ素子 1 を得た。このサーミスタ素子 1 を、上記図 2 に示す一般的な温度センサアッシーに組み込んで温度センサ S とした。

【0062】

次に、実施例 1 のサーミスタ素子 1 を組み込んだ温度センサ S を、高温炉に入れ、大気中 1100°C で 1000 時間の高温連続耐久試験を行い、温度センサの抵抗変化を測定した。結果を表 1 に示す。ここで、表 1 の抵抗変化率 ΔR は、大気中 1100°C での高温連続耐久試験中の、温度センサの抵抗変化を示すものであり、下記式 (1) で表される。

$$\Delta R (\%) = (R_{MAX_t} / R_{初期_t}) \times 100 - 100 \cdots (1)$$

式中、 $R_{初期_t}$ は所定温度 t (例えば 600°C) における初期抵抗値、 R_{MAX_t} は 1100°C で放置中の温度センサ S の所定温度 t における最大抵抗値を示す。

【0063】

この高温耐久試験において、サーミスタ素子1は金属ケース2中で還元雰囲気の影響を受けるため、抵抗変化率 ΔR は、本実施例のサーミスタ素子1の抵抗安定性を図る指標となる。表1の結果から、実施例1のサーミスタ素子は、金属ケース2中のように還元雰囲気に晒される条件下でも、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。

【0064】

また、高温連続耐久試験後に、温度センサ100台の温度精度を評価した結果を表1に併記する。温度精度の評価方法は、温度センサ100台の抵抗値-温度データから、 600°C における抵抗値の標準偏差 σ (シグマ) を算出し、標準偏差 σ の6倍を抵抗値のバラツキ幅(両側)とし、抵抗値バラツキ幅を温度換算した値を半分にした値 A として、温度精度 $\pm A^{\circ}\text{C}$ として評価した。

【0065】

この結果、表1のように、実施例1のサーミスタ素子は、 1100°C 、1000時間の高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ が得られた。なお、耐久試験前の温度センサ100台の初期温度精度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ であり、耐久試験前後で温度精度の変化がない。このように、本発明のサーミスタ素子は、耐還元性に優れて、安定した特性を長期に渡り維持できるので、高価な特殊金属材料のケースを不要とし、安価でしかも高精度な温度センサを提供することができる。

【0066】

【表 1】

	サーミスタ原料 平均粒径 (μm)	サーミスタ素子 焼結粒子径 (μm)	初期温度精度 ($\pm^\circ\text{C}, \pm 6\sigma$)	抵抗変化率 (%, 最大値)	1100°C耐久後の 温度精度 ($\pm^\circ\text{C}, \pm 6\sigma$)
実施例 1	0.2	8	± 5	2~5	± 5
実施例 2	0.2	10	± 5	2~5	± 5
実施例 3	0.2	20	± 7	2~5	± 7
実施例 4	0.1	6	± 4	2~5	± 4
実施例 5	0.1	12	± 4	2~5	± 4
実施例 6	0.1	20	± 8	2~5	± 8
実施例 7	0.1	3	± 3	2~5	± 5
実施例 8	0.1	7	± 3	2~5	± 4
実施例 9	0.1	20	± 5	2~5	± 5

【0067】

(実施例 2)

実施例 2 では、実施例 1 と同じ組成の混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})$

$\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を、図3に示す製造工程中、焼成工程における焼成条件のみを変更して製作した。同様の方法で、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ のサーミスタ原料を得、造粒・乾燥、成形した後、焼成工程における焼成条件を変更して、大気中、 1550°C で6時間の焼成を行って、平均焼結粒子径を $10\ \mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0068】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例2のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0069】

(実施例3)

実施例3では、実施例1と同じ組成の混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を、図3に示す製造工程中、焼成工程における焼成条件のみを変更して製作した。同様の方法で、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ のサーミスタ原料を得、造粒・乾燥、成形した後、焼成工程における焼成条件を変更して、大気中、 1600°C で6時間の焼成を行い、平均焼結粒子径を $20\ \mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0070】

このサーミスタ素子を用いて製作した温度センサを、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例2のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 7^\circ\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 7^\circ\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0071】

(実施例4)

図4に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。本実施例4では、出発原料として、混合焼結体を構成する各金属元素の酸化物のゾル粒子である Y_2O_3 ゾル粒子、 Cr_2O_3 ゾル粒子、 Mn_2CO_3 ゾル粒子を用いた点で、上記実施例1～3と異なっている。

【0072】

調合1工程では、いずれも純度99.9%以上で、平均粒径が $0.1\mu m$ 以下の Y_2O_3 ゾル粒子、 Cr_2O_3 ゾル粒子、 Mn_2CO_3 ゾル粒子と、焼結助剤である $CaCO_3$ ゾル粒子を出発原料として用意した。 Y_2O_3 ゾル粒子、 Cr_2O_3 ゾル粒子、 Mn_2CO_3 ゾル粒子を、熱処理後に上記目的組成となるように秤量し、これに $CaCO_3$ ゾル粒子を目的組成に対し4.5重量%の割合で添加した混合原料を調製した。

【0073】

この混合原料を、実施例1と同様の方法で混合し、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 および $CaCO_3$ を含有する混合原料スラリーを得た。得られた混合原料スラリーの平均粒径は $0.1\mu m$ であった。以下、実施例1と同様の熱処理を行って $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot Y_2O_3$ 仮焼物を得、さらに、混合・粉碎工程を経て、平均粒径が $0.1\mu m$ のサーミスタ原料 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot Y_2O_3$ を得た。このサーミスタ原料を、造粒・乾燥、成形工程を経て、実施例1と同じ大気中 $1550^\circ C$ で2時間の焼成を行い、平均焼結粒子径が $6\mu m$ のサーミスタ素子を得た。

【0074】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様に評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1の結果から、本実施例4のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は ± 4

℃であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0075】

(実施例5)

実施例5では、実施例4と同様のゾル粒子を出発原料とし、図4の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例4と同様にして得た、平均粒径が $0.1\mu m$ のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 $1600^\circ C$ で2時間の焼成を行って、平均焼結粒子径を $12\mu m$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0076】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例5のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して实现できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 4^\circ C$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0077】

(実施例6)

実施例6では、実施例4と同様のゾル粒子を出発原料とし、図4の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例4と同様にして得た、平均粒径が $0.1\mu m$ のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 $1650^\circ C$ で2時間の焼成を行って、平均焼結粒子径を $20\mu m$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0078】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例6のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して实现できることが確認で

きた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 8^{\circ}\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子の実現できる。

【0079】

(実施例7)

図5に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。本実施例7では、出発原料として、混合焼結体の各構成元素の化合物を用い、溶液法で混合焼結体の前駆体化合物を形成している点で、上記実施例1～6と異なっている。

【0080】

調合1工程では、出発原料として、各金属元素の硝酸塩化合物を用い、いずれも純度99.9%以上の、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用意して、熱処理後に上記目的組成となるように秤量した。また、焼結助剤成分であるCaの原料として、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、これを酸化物換算で4.5重量%となるように秤量した。また、錯体形成剤となるクエン酸と、重合剤としてのエチレングリコールを用意した。この時、クエン酸のモル数をc、サーミスタ素子の上記目的組成における各金属元素Y、Cr、Mnの全量をモル数に換算した値をdとし、クエン酸濃度が $d/c=4$ 倍当量となるようにクエン酸を秤量し、純水に溶解してクエン酸溶液を得た。

【0081】

溶解・混合工程で、このクエン酸溶液に上記出発原料と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加し、各金属元素イオン(Y、Cr、Mn、Caのイオン)とクエン酸とを反応させて、複合錯体化合物を形成した。続いて、加熱・重合工程で、複合錯体化合物の重合体を得るため、重合剤であるエチレングリコールを添加して、攪拌・混合した。この後に、得られた混合溶液を $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ で加熱し、重合反応を進行させた。十分に重合反応が進行した時点で加熱を終了し、粘調溶液である $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の前駆体溶液を得た。この $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ の前駆体溶液を99.7%アルミナ製のルツボに

入れ、乾燥させた後、600～1200℃で加熱処理して、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) 組成の粉体を得、平均粒径（1次粒子径）が0.1 μm のサーミスタ原料を得た。

【0082】

次いで、実施例1と同様にして、得られたサーミスタ原料を、混合、粉碎、造粒・乾燥、成形し、大気中1550℃で2時間焼成して、平均焼結粒子径を3 μm とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例7のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 5^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 3^\circ C$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【0083】

(実施例8)

実施例8では、実施例7と同様の方法で、図5の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例7と同様にして得た、平均粒径が0.1 μm のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中1600℃で4時間焼成して、平均焼結粒子径を7 μm とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0084】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表1に示した。表1のように、本実施例8のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 3^\circ C$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【0085】

(実施例 9)

実施例 9 では、実施例 7 と同様の方法で、図 5 の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $a Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot b Y_2 O_3$ ($a = 0.38$ 、 $b = 0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例 7 と同様にして得た、平均粒径が $0.1 \mu m$ のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 $1650^\circ C$ で 2 時間焼成して、平均焼結粒子径を $20 \mu m$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0086】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例 1 と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表 1 に示した。表 1 のように、本実施例 9 のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が 2～5 % 程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 5^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 5^\circ C$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【0087】

(実施例 10)

図 6 に示す製造工程に基づき、上記実施例 1 と同じ組成の混合焼結体： $a Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot b Y_2 O_3$ ($a = 0.38$ 、 $b = 0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。本実施例 10 では、出発原料として、複合酸化物 $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ の各構成元素を含む前駆体化合物の溶液と、金属酸化物 $Y_2 O_3$ ソル粒子を用いた点で、上記実施例 1～9 と異なっている。

【0088】

調合 1 工程では、複合酸化物 $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ の出発原料として、いずれも純度 99.9 % 以上の $Y (NO_3)_3 \cdot 6 H_2 O$ 、 $Cr (NO_3)_3 \cdot 9 H_2 O$ 、 $Mn (NO_3)_2 \cdot 6 H_2 O$ を用意し、熱処理後に $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ 組成となるように秤量した。また、焼結助剤成分である Ca の原料として、 $Ca (NO_3)_2 \cdot 4 H_2 O$ を使い、これを $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot Y_2 O_3$ に対して 4.5 重量% となるように秤量した。また、クエン酸のモル数を c 、 $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3$ の各金属元素 Y 、 Cr 、 Mn の全量をモル

数に換算した値をdとして、クエン酸濃度が $d/c=4$ 倍当量となるように、クエン酸を純水に溶解したクエン酸溶液と、重合剤としてのエチレングリコールを用意した。

【0089】

溶解・混合工程で、このクエン酸溶液に上記出発原料と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加し、各金属元素イオン(Y、Cr、Mn、Caのイオン)とクエン酸とを反応させて、複合錯体化合物を形成した。続いて、加熱・重合工程で、複合錯体化合物の重合体を得るため、重合剤であるエチレングリコールを添加して、攪拌・混合した。この後に、得られた混合溶液を $80\sim95^\circ\text{C}$ で加熱し、重合反応を進行させた。十分に重合反応が進行した時点で加熱を終了し、粘調溶液である $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の前駆体溶液を得た。

【0090】

次に、調合2工程において、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の前駆体溶液に、これとともに混合焼結体を形成する金属酸化物 Y_2O_3 ソル粒子を調合した。この時、熱処理後の組成が $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 : b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$)となるようにし、混合工程で、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の前駆体溶液に Y_2O_3 ソル粒子を添加、混合して、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の前駆体溶液に Y_2O_3 ソル粒子が分散した混合溶液を得た。熱処理工程では、この混合溶液を99.7%アルミナ製のルツボに入れ、乾燥させた後、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ で加熱処理して、目的とする組成の粉体を得、サーミスタ原料とした。このサーミスタ原料の平均粒径(1次粒子径)は $0.08\mu\text{m}$ であった。

【0091】

次いで、実施例1と同様にして、得られたサーミスタ原料を、混合、粉碎、造粒・乾燥、成形し、大気中 1550°C で2時間焼成して、平均焼結粒子径を $6\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表2に示した。表2のように、本実施例10のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久

試験後の温度精度 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 4^{\circ}\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子の実現できる。

【0092】

【表 2】

	サーミスタ原料 平均粒径 (μm)	サーミスタ素子 焼結粒子径 (μm)	初期温度精度 ($\pm^{\circ}\text{C}, \pm 6\sigma$)	抵抗変化率 (%, 最大値)	1100 $^{\circ}\text{C}$ 耐久後の 温度精度 ($\pm^{\circ}\text{C}, \pm 6\sigma$)
実施例 10	0.08	6	± 4	2~5	± 4
実施例 11	0.08	12	± 4	2~5	± 4
実施例 12	0.08	20	± 6	2~5	± 6
実施例 13	0.06	5	± 4	2~5	± 4
実施例 14	0.06	8	± 4	2~5	± 4
実施例 15	0.06	20	± 6	2~5	± 6
実施例 16	0.5	4	± 7	2~5	± 7

【0093】

(実施例11)

実施例11では、実施例10と同様の前駆体化合物および Y_2O_3 ゾル粒子を用い、図6の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$)よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例10と同様にして得た、平均粒径が $0.08\mu m$ のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 $1600^\circ C$ で4時間焼成して、平均焼結粒子径を $12\mu m$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0094】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表2に示した。表2のように、本実施例11のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 4^\circ C$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【0095】

(実施例12)

実施例12では、実施例10と同様の前駆体化合物および Y_2O_3 ゾル粒子を用い、図6の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$)よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例10と同様にして得た、平均粒径が $0.08\mu m$ のサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 $1650^\circ C$ で2時間焼成して、平均焼結粒子径を $20\mu m$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0096】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表2に示した。表2のように、本実施例11のサーミスタ素子によっても

、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 6^\circ\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 6^\circ\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【0097】

(実施例13)

図7に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体： $a Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot b Y_2 O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。本実施例10では、出発原料として、複合酸化物Y ($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 の前駆体化合物と、金属酸化物 $Y_2 O_3$ の前駆体化合物を形成し、それぞれの前駆体化合物から合成される原料粉体を混合してセラミック原料とする点で、上記実施例1～9と異なる。

【0098】

調合1工程では、複合酸化物Y ($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 の出発原料として、いずれも純度99.9%以上の $Y (NO_3)_3 \cdot 6 H_2 O$ 、 $Cr (NO_3)_3 \cdot 9 H_2 O$ 、 $Mn (NO_3)_2 \cdot 6 H_2 O$ を用意し、熱処理後にY ($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 組成となるように秤量した。また、焼結助剤成分であるCaの原料として、 $Ca (NO_3)_2 \cdot 4 H_2 O$ を用い、これを最終的に得られる混合焼結体 $Y (Cr_{0.5} Mn_{0.5}) O_3 \cdot Y_2 O_3$ の組成に対して4.5重量%となるように秤量した。次に、クエン酸のモル数をc、Y ($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 の各金属元素Y、Cr、Mnの全量をモル数に換算した値をdとし、クエン酸濃度を $d/c=4$ 倍当量としてクエン酸を純水に溶解し、クエン酸溶液を得た。また、重合剤としてエチレングリコールを用意した。

【0099】

溶解・混合1工程で、このクエン酸溶液に上記出発原料と $Ca (NO_3)_2 \cdot 4 H_2 O$ を添加し、各金属元素イオン(Y、Cr、Mn、Caのイオン)とクエン酸とを反応させて、複合錯体化合物を形成した。続いて、加熱・重合1工程で、複合錯体化合物の重合体を得るため、重合剤であるエチレングリコールを添加して、攪拌・混合した。この後に、得られた混合溶液を $80\sim 95^\circ\text{C}$ で加熱し、重合反応を進行させた。十分に重合反応が進行した時点で加熱を終了し、粘調溶

液である $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の前駆体溶液を得た。熱処理 1 工程で、この $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の前駆体溶液を 99.7% アルミナ製のルツボに入れ、乾燥させた後、600～1200℃で加熱処理して、平均粒径が 0.08 μm の $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 原料粉体を得た。

【0100】

一方、調合 2 工程では、金属酸化物 Y_2O_3 の出発原料である、純度 99.9% 以上の硝酸塩化合物 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を出発原料とした。また、調合 1 工程と同様に、クエン酸溶液と重合剤としてのエチレングリコールを用意した。溶解・混合 2 工程で、クエン酸溶液に上記出発原料を添加し、金属元素イオン (Y のイオン) とクエン酸とを反応させて、錯体化合物を形成した。続いて、加熱・重合 2 工程で、重合剤であるエチレングリコールを添加して、攪拌・混合した。その後、得られた混合溶液を 80～95℃で加熱し、重合反応を進行させた。十分に重合反応が進行した時点で加熱を終了し、 Y_2O_3 の前駆体溶液を得た。この Y_2O_3 の前駆体溶液を、熱処理 2 工程で、99.7% アルミナ製のルツボに入れ、乾燥させた後、600～1200℃で加熱処理して、平均粒径が 0.08 μm の Y_2O_3 の原料粉体を得た。

【0101】

次いで、調合 3 工程において、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の原料粉体と、 Y_2O_3 の原料粉体を、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 \cdot bY_2O_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) となるように秤量して、サーミスタ原料とした。このサーミスタ原料を、実施例 1 と同様にして、混合・粉碎、造粒・乾燥、成形し、大気中 1550℃で 2 時間焼成して、平均焼結粒子径を 5 μm とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0102】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例 1 と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表 2 に示した。表 2 のように、本実施例 10 のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が 2～5% 程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^\circ C$ 、耐久試験前の初期温度精

度は $\pm 4^{\circ}\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0103】

(実施例14)

実施例14では、実施例13と同様の前駆体化合物を用い、図7の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例13と同様にして得た、平均粒径が $0.08\mu\text{m}$ の $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ と Y_2O_3 と混合粉体よりなるサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 1600°C で4時間焼成して、平均焼結粒子径を $8\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0104】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表2に示した。表2のように、本実施例11のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が2～5%程度のレベルを安定して实现できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 4^{\circ}\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子可以实现できる。

【0105】

(実施例15)

実施例15では、実施例13と同様の前駆体化合物を用い、図7の焼成工程における焼成条件のみを変更して、混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例13と同様にして得た、平均粒径が $0.08\mu\text{m}$ の平均粒径が $0.08\mu\text{m}$ の $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ と Y_2O_3 と混合粉体よりなるサーミスタ原料を、同様の方法で、造粒・乾燥、成形し、大気中 1650°C で2時間焼成して、平均焼結粒子径を $20\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【0106】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度

精度を表 2 に示した。表 2 のように、本実施例 1 1 のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が 2 ～ 5 % 程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 6^\circ\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 6^\circ\text{C}$ であり、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【 0 1 0 7 】

(実施例 1 6)

実施例 1 6 では、実施例 1 と同じ組成の混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。図 3 に示した製造工程に従い、同様に混合、熱処理を行った後、混合・粉碎して、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のサーミスタ原料を得た。これを同様の方法で造粒・乾燥、成形し、その後、大気中 1600°C で 2 時間の焼成を行って、平均焼結粒子径を $4\ \mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た。

【 0 1 0 8 】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例 1 と同様に評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表 2 に示した。表 2 のように、本実施例 1 6 のサーミスタ素子によっても、最大抵抗変化率 ΔR が 2 ～ 5 % 程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 7^\circ\text{C}$ 、耐久試験前の初期温度精度は $\pm 3^\circ\text{C}$ であった。このように、サーミスタ原料の平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ より小さければ、平均焼結粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以上の焼結体を得ることができ、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を実現できる。

【 0 1 0 9 】

(比較例 1 ～ 3)

比較のために、実施例 1 と同じ組成の混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$ 、 $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を、図 3 の焼成工程における焼成条件のみを変更して製作した。実施例 1 と同様に、平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ のサーミスタ原料を得、同様に造粒・乾燥、成形した後、大気中 1525°C で 1 時間焼成し、平均焼結粒子径を $1\ \mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た（比較例 1）。また、焼成条件を変更し、大気

中 1 5 5 0℃で 1 時間焼成して平均焼結粒子径を 2 μ mとした混合焼結体よりなるサーミスタ素子（比較例 2）、大気中 1 6 8 0℃で 2 時間焼成して平均焼結粒子径を 3 0 μ mとした混合焼結体よりなるサーミスタ素子（比較例 3）を、それぞれ作製した。

【 0 1 1 0 】

これらサーミスタ素子を組み込んだ温度センサをそれぞれ製作して、実施例 1 と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表 3 に示した。その結果、平均焼結粒子径が 3 μ mより小さい比較例 1、2 のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR が 5 0 ～ 8 0 %程度と大きく、また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 1 2^{\circ}\text{C}$ と、耐久試験前の初期温度精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ に対してばらつきが大きくなっており、安定した特性が得られない。一方、平均焼結粒子径が 2 0 μ mより大きい比較例 3 のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR は 5 ～ 1 0 %程度であるが、初期温度精度が $\pm 1 5^{\circ}\text{C}$ と悪化したことにより、結果的に耐久試験後の温度精度 $\pm 1 5^{\circ}\text{C}$ と、高精度な温度センサを得ることができない。

【 0 1 1 1 】

【表 3】

	サミスタ原料 平均粒径 (μm)	サミスタ素子 焼結粒子径 (μm)	初期温度精度 ($\pm^\circ\text{C}, \pm 6\sigma$)	抵抗変化率 (%, 最大値)	1100°C耐久後の 温度精度 ($\pm^\circ\text{C}, \pm 6\sigma$)
比較例 1	0.2	1	± 5	50~80	± 12
比較例 2	0.2	2	± 5	50~80	± 12
比較例 3	0.2	30	± 15	5~10	± 15
比較例 4	0.05	1	± 3	50~80	± 12
比較例 5	0.05	2	± 3	50~80	± 11
比較例 6	0.05	30	± 12	5~10	± 12
比較例 7	1.0	2.5	± 3	30~50	± 11

【0112】

(比較例 4 ~ 6)

比較のために、実施例 7 と同様の方法で、混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})$

5) $\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$, $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。図5の製造工程に基づき、実施例7と同様にして熱処理を行った後、混合・粉砕工程で平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ となるように混合・粉砕した。このサーミスタ原料を同様に造粒・乾燥、成形した後、大気中 1525°C で1時間焼成し、平均焼結粒子径を $1\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子を得た(比較例4)。また、焼成条件を変更し、大気中 1550°C で1時間焼成して平均焼結粒子径を $2\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子(比較例5)、大気中 1680°C で2時間焼成して平均焼結粒子径を $30\mu\text{m}$ とした混合焼結体よりなるサーミスタ素子(比較例6)を、それぞれ作製した。

【0113】

これらサーミスタ素子を組み込んだ温度センサをそれぞれ製作して、実施例1と同様にして評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表3に示した。その結果、平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ より小さい比較例4、5のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR が $50\sim 80\%$ 程度と大きく、また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 11^\circ\text{C}$ または $\pm 12^\circ\text{C}$ と、耐久試験前の初期温度精度 $\pm 3^\circ\text{C}$ に対してばらつきが大きくなっており、安定した特性が得られない。一方、平均焼結粒子径が $20\mu\text{m}$ より大きい比較例6のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR は $5\sim 10\%$ 程度であるが、初期温度精度が $\pm 12^\circ\text{C}$ と悪化したことにより、結果的に耐久試験後の温度精度 $\pm 12^\circ\text{C}$ と、高精度な温度センサを得ることができない。

【0114】

(比較例7)

比較例7では、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体： $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3 \cdot b\text{Y}_2\text{O}_3$ ($a=0.38$, $b=0.62$) よりなるサーミスタ素子を製作した。実施例1と同様の出発原料を用い、図3に示した製造工程に沿って、混合、熱処理、混合・粉砕を行って、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のサーミスタ原料を得た。これを実施例1と同様の方法で造粒・乾燥、成形し、その後、大気中 1600°C で2時間の焼成を行って、平均焼結粒子径が $2.5\mu\text{m}$ の混合焼結体を得、サーミスタ素子とした。

【0115】

このサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを製作して、実施例1と同様に評価し、最大抵抗変化率 ΔR 、高温連続耐久試験後の温度精度および初期温度精度を表2に示した。表3のように、比較例7のサーミスタ素子は、最大抵抗変化率 ΔR が30～50%程度と大きい。また、高温連続耐久試験後の温度精度 $\pm 1.1^\circ\text{C}$ と、耐久試験前の初期温度精度 $\pm 3^\circ\text{C}$ に対してばらつきが大きくなっており、安定した特性が得られない。このように、サーミスタ原料の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上である場合、 1600°C で2時間と比較的高温で長時間の焼成を行っても、混合焼結体の平均焼結粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上とならず、耐還元性に優れる高精度のサーミスタ素子を得ることができない。

【0116】

以上のように、本発明の耐還元性サーミスタ素子は、サーミスタ原料の平均粒径、混合焼結体の平均焼結粒子径を所定の範囲に制御することにより、焼結体の粒界からの酸素の移動を低減し、サーミスタ素子の還元を抑制して、抵抗変化を抑制する。よって、従来のように、素子抵抗を安定化するための熱エージングや、高価な金属材料のケースを用いる必要がなく、低コストで、抵抗変化率 ΔR が小さく、安定した特性を有する高精度なサーミスタ素子を実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用したサーミスタ素子の全体概略図である。

【図2】

(a)は本発明のサーミスタ素子を組み込んだ温度センサの全体概略図、(b)はその断面図である。

【図3】

本発明の製造方法(1)に基づく、実施例1のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図4】

本発明の製造方法(2)に基づく、実施例4のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図 5】

本発明の製造方法（３）に基づく、実施例 7 のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図 6】

本発明の製造方法（４）に基づく、実施例 1 0 のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図 7】

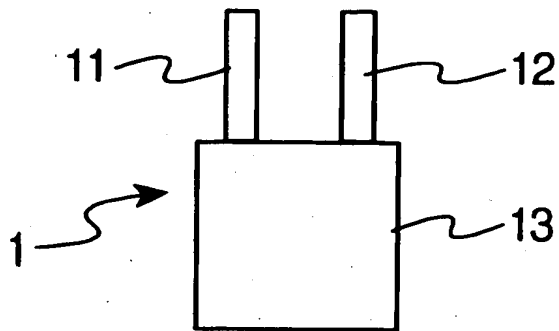
本発明の製造方法（５）に基づく、実施例 1 3 のサーミスタ素子の製造工程図である。

【符号の説明】

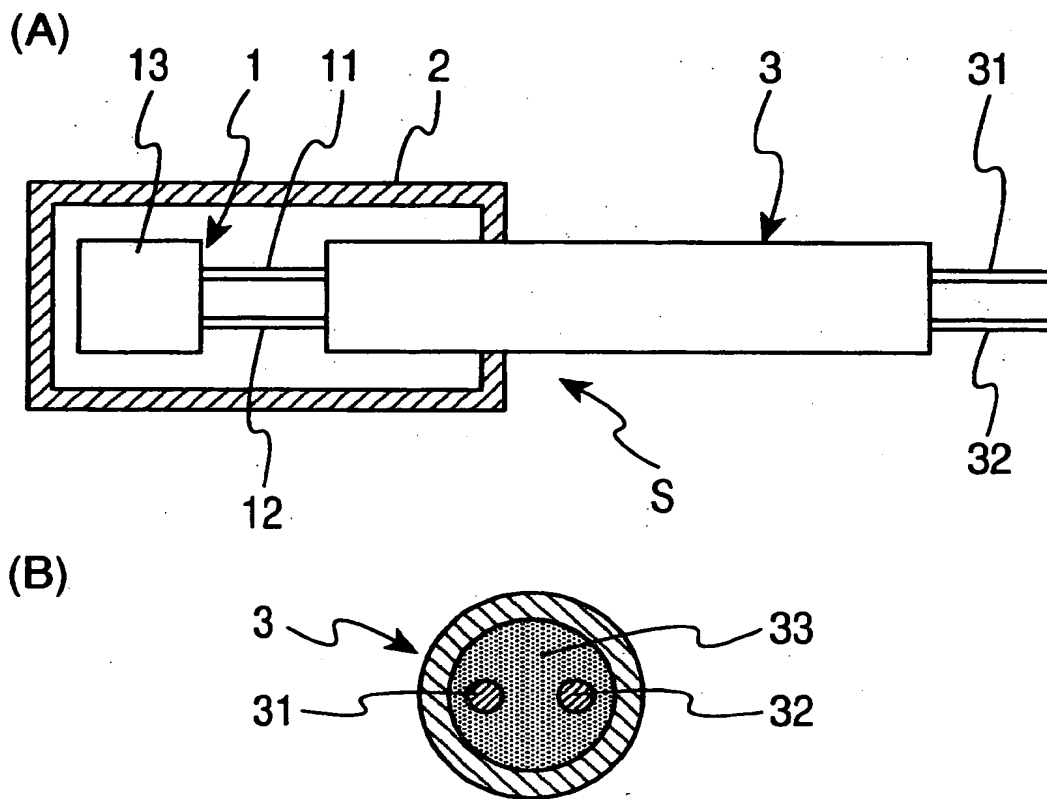
- 1 サーミスタ素子
- 1 1、1 2 リード線
- 1 3 素子部
- 2
- 3 金属パイプ
- 3 1、3 2 リード線
- S 温度センサ

【書類名】 図面

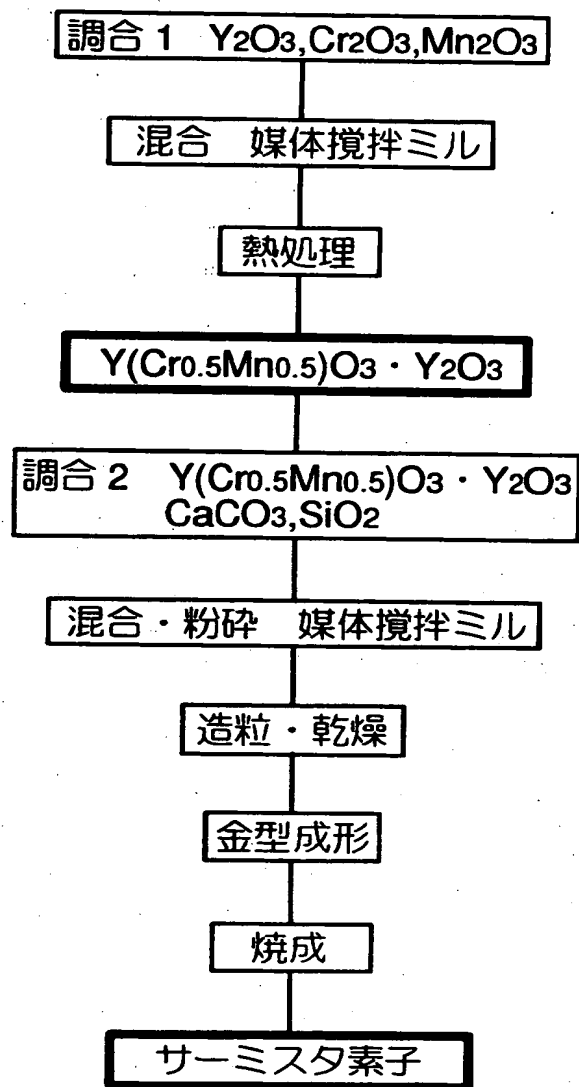
【図 1】



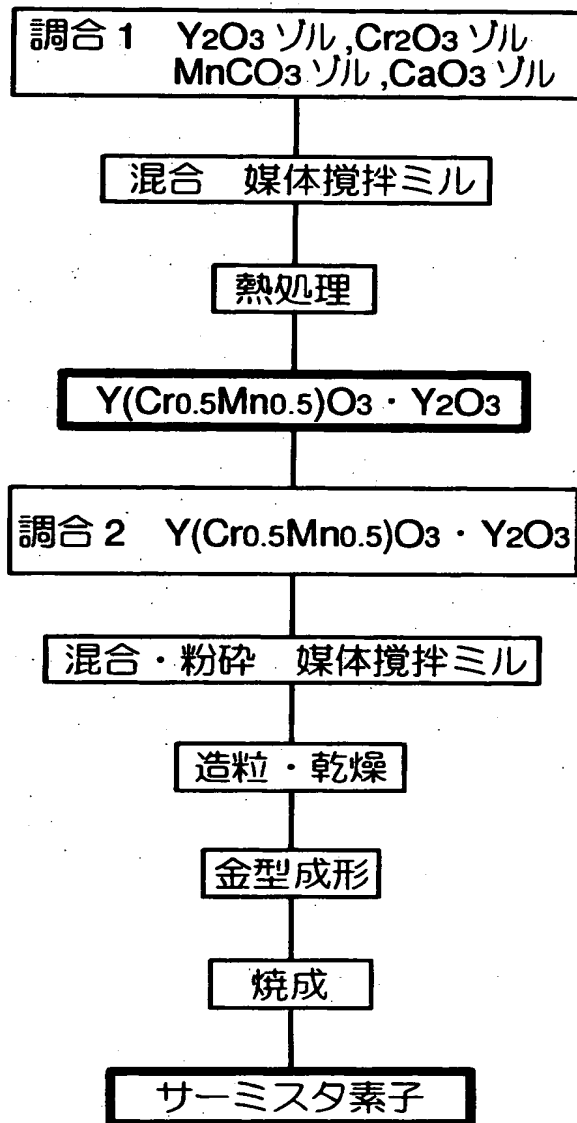
【図 2】



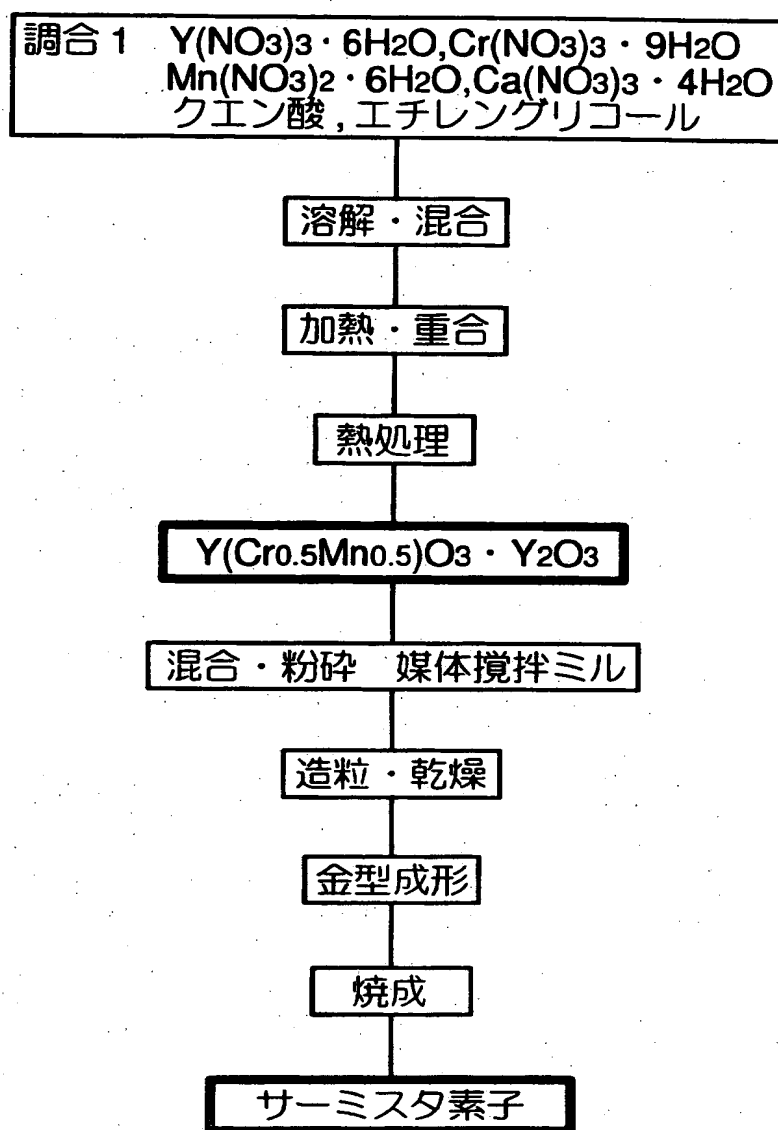
【図 3】



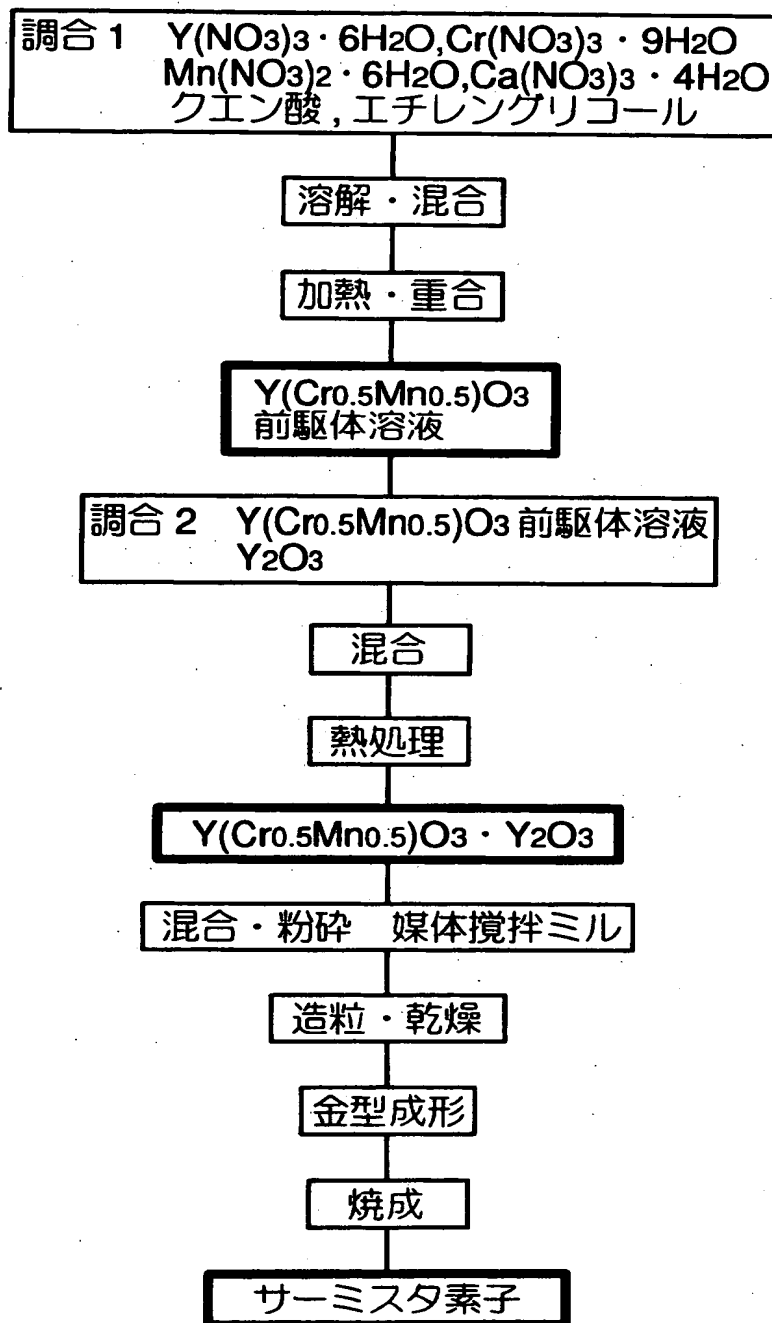
【図 4】



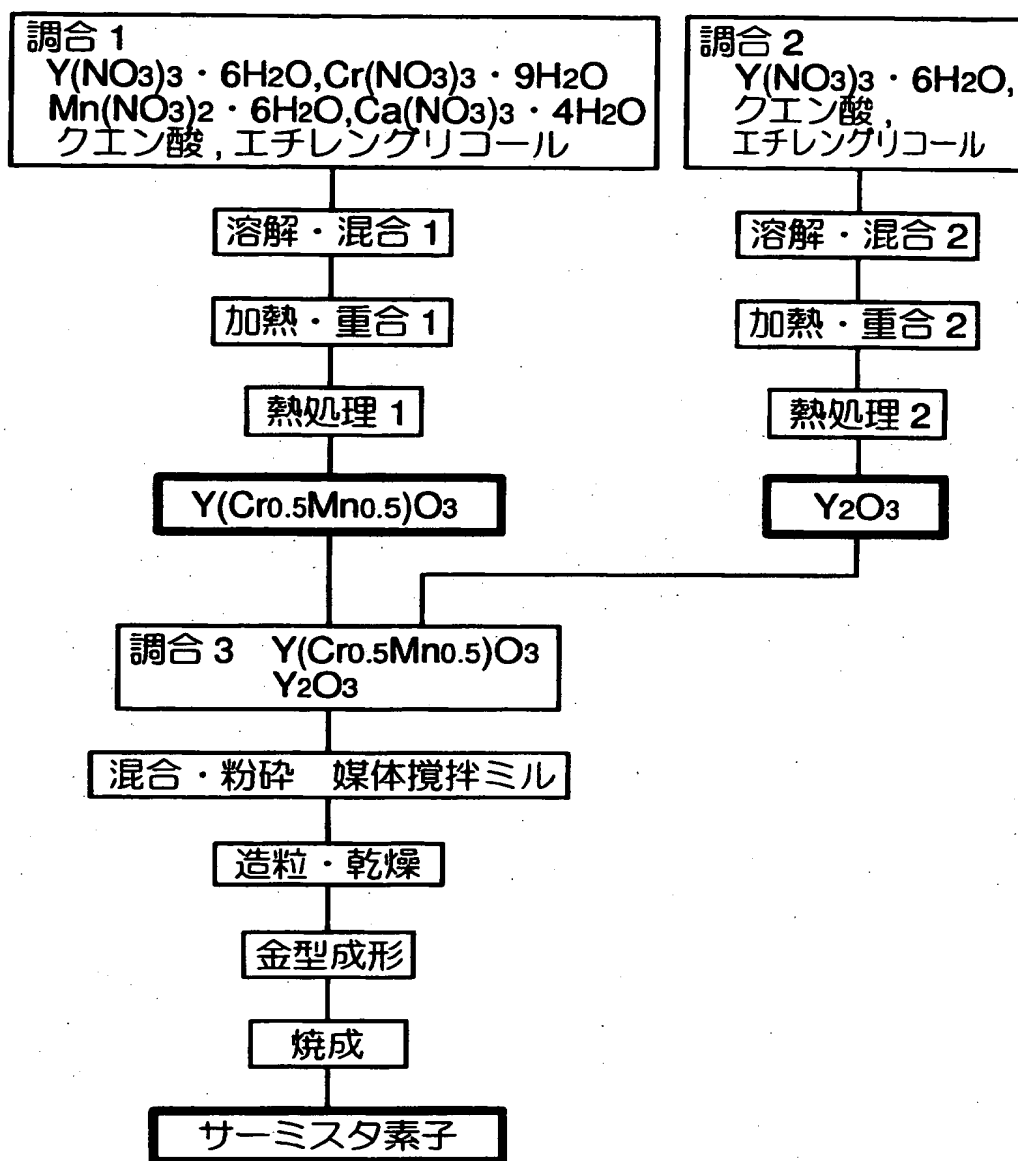
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度センサの金属ケース内が還元雰囲気となるような条件下においても、安定した抵抗値特性を示す、高精度な耐還元性サーミスタ素子を得る。

【解決手段】 混合焼結体 $(M1\ M2)\ O_3 \cdot AO_x$ からなるサーミスタ素子を製作するに際して、出発原料を熱処理、混合・粉碎して得られる金属酸化物を含有するサーミスタ原料の平均粒径を $1.0\ \mu m$ より小さくし、かつこのサーミスタ原料を成形、焼成して得られる混合焼結体の焼結粒子径を $3\ \mu m$ 以上 $20\ \mu m$ 以下とすると、酸素の移動が生じる粒界を減少して酸素の移動を抑制し、耐還元性を向上させることができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー